

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Carry out the polycondensation of a multiple-valued carboxylic acid (A) and the polyhydric alcohol (B), and it is obtained. A hydroxyl value is polyester 5 – 200 mgKOH/g and whose standard polystyrene equivalent weight average molecular weight are 10,000–500,000. It is the thing which is chosen from the alicycle group dicarboxylic acid which has the molecular structure which the carboxyl group combined with two carbon atoms with which the multiple-valued carboxylic acid (A) adjoins mutually, respectively, and its functionality derivative and which contains a kind at least. Polyester characterized by being that in which polyhydric alcohol (B) contains the alkane diol which has the molecular structure into which the carbon atom which the hydrogen atom has not combined between two carbon atoms which hydroxyl combined, respectively was inserted.

[Claim 2] Polyester given in the 1st term of a claim given weight average molecular weight is 10,000–300,000.

[Claim 3] The 1st term of a claim whose hydroxyl value is 10 – 150 mgKOH/g, or polyester given in the 2nd term.

[Claim 4] Polyester given in either [as which alicycle group dicarboxylic acid is chosen from 1, 2–cyclohexane and diacid, 3-methyl-hexahydrophthalic acid, 4-methyl-hexahydrophthalic acid and 2 and 3–norbornane and diacid] the 1st term of a claim – the 3rd term.

[Claim 5] Polyester given in either [as which the functionality derivative of alicycle group dicarboxylic acid is chosen from an alicycle group dicarboxylic acid halogenide, an alicycle group dicarboxylic acid anhydride, alicycle group JIKARUBON ester, and an alicycle group dicarboxylic acid salt] the 1st term of a claim – the 4th term.

[Claim 6] Polyester given in the 5th term of a claim with which an alicycle group dicarboxylic acid anhydride is chosen from the anhydrides of acid-anhydride [of 1 and 2–cyclohexane and diacid], 3-methyl-hexahydrophthalic anhydride, 4-methyl-hexahydrophthalic anhydride and 2, and 3–norbornane, and diacid.

[Claim 7] Polyester given in either the 1st term of a claim whose multiple-valued carboxylic acid (A) is the thing which is chosen from this alicycle group dicarboxylic acid and its functionality derivative, and which contains a kind 50 to 100% of the weight based on the weight of all multiple-valued carboxylic acids (A) at least – the 6th term.

[Claim 8] Polyester given in either the 1st term of a claim whose polyhydric alcohol (B) is the mixture of the alkane diol which has the molecular structure into which the carbon atom which the hydrogen atom has not combined between two carbon atoms which hydroxyl combined, respectively was inserted, and the alcohol more than the tetravalence which has ether linkage in intramolecular – the 7th term.

[Claim 9] Polyester given in either the 1st term of a claim whose polyhydric alcohol (B) is what contains this alkane diol 80 to 100% of the weight based on the weight of all polyhydric alcohol (B) – the 8th term.

[Claim 10] The manufacture approach of the polyester characterized by carrying out the polycondensation of the multiple-valued carboxylic acid (a) which is chosen from the dicarboxylic acid which has the molecular structure which the carboxyl group has combined with two carbon atoms which adjoin mutually, respectively, and its functionality derivative, and which contains a kind at least, and the polyhydric alcohol (b) under existence of a heteropolyacid.

[Claim 11] The manufacture approach of polyester given in the 10th term of a claim that this dicarboxylic acid and its functionality derivative are at least one sort chosen from aromatic series dicarboxylic acid,

alicyclic group dicarboxylic acid, and those functionality derivatives.

[Claim 12] The manufacture approach of polyester given in the 10th term of a claim that this dicarboxylic acid and its functionality derivative are at least one sort chosen from the functionality derivatives of alicyclic group dicarboxylic acid and alicyclic group dicarboxylic acid.

[Claim 13] The 11th term of a claim as which alicyclic group dicarboxylic acid is chosen from 1, 2-cyclohexane and diacid, 3-methyl-hexahydrophthalic acid, 4-methyl-hexahydrophthalic acid and 2, and 3-norbornane and diacid, or the manufacture approach of polyester given in the 12th term.

[Claim 14] The 11th term of a claim as which the functionality derivative of alicyclic group dicarboxylic acid is chosen from the anhydride of alicyclic group dicarboxylic acid, a halogenide, ester, and a salt, or the manufacture approach of polyester given in the 12th term.

[Claim 15] The manufacture approach of polyester given in the 14th term of a claim that an alicyclic group dicarboxylic acid anhydride is chosen from the anhydrides of anhydride [of 1 and 2-cyclohexane and diacid], 3-methyl-hexahydrophthalic anhydride, 4-methyl-hexahydrophthalic anhydride and 2, and 3-norbornane, and diacid.

[Claim 16] The manufacture approach of polyester given in either the 10th term of a claim whose multiple-valued carboxylic acid (a) is the thing which is chosen from this dicarboxylic acid and its functionality derivative, and which contains a kind 80% of the weight or more based on the weight of all multiple-valued carboxylic acids at least - the 15th term.

[Claim 17] The manufacture approach of polyester given in either the 10th term of a claim which is that in which polyhydric alcohol (b) contains the alkane diol which has the molecular structure into which the carbon atom which the hydrogen atom has not combined between two carbon atoms which hydroxyl combined, respectively was inserted - the 16th term.

[Claim 18] The manufacture approach of polyester given in either the 10th term of a claim whose polyhydric alcohol (b) is the mixture of the alkane diol which has the molecular structure into which the carbon atom which the hydrogen atom has not combined between two carbon atoms which hydroxyl combined, respectively was inserted, and the alcohol more than the tetravalence which has ether linkage in intramolecular - the 16th term.

[Claim 19] The 17th term of a claim whose polyhydric alcohol (b) is what contains this alkane diol 80 to 100% of the weight based on the weight of all polyhydric alcohol, or the manufacture approach of polyester given in the 18th term.

[Claim 20] The manufacture approach of polyester given in either the 10th term of a claim whose heteropolyacid is at least one sort chosen from a tungstophosphoric acid, a tungstosilicic acid, a molybdophosphoric acid, and a molybdosilicic acid - the 19th term.

[Claim 21] The manufacture approach of polyester given in either the 10th term of a claim the range of whose amount of the heteropolyacid used is 50,000 ppm - 10 ppm to the sum total weight of a multiple-valued carboxylic-acid component (a) and polyhydric alcohol (b) - the 20th term.

[Claim 22] The manufacture approach of polyester given in either [by which a polycondensation reaction is performed with the reaction temperature of 100-300 degrees C, and ratio / of the total (X) of the alcoholic sexual response nature machine in / all / a monomer and the total (Y) of a carboxylic-acid sexual response nature machine / (X)/(Y) and (equivalent ratio) are performed or more by 1.0 to the bottom of existence of inert gas] the 10th term of a claim - the 21st term.

[Claim 23] The manufacture approach of polyester given in either the 1st term of a claim whose acid number standard polystyrene equivalent weight average molecular weight is [polyester] 10,000-500,000, and is 5 or less mgKOH/g, whose hydroxyl value is 10 - 200 mgKOH/g and whose glass transition temperature (T_g) is 10-300 degrees C - the 22nd term.

[Claim 24] The modifier constituent for polymers characterized by including the polyester of a publication as an active principle in either the 1st term of a claim - the 9th term.

[Claim 25] The modifier constituent for polymers given in the 24th term of a claim which is the gestalt of powder, a particle, a pellet, the solution that dissolved in the organic solvent, the dispersion distributed in the poor solvent, or the emulsion prepared using the emulsifier.

[Claim 26] The 24th term of a claim whose content of the polyester in this modifier constituent for polymers is 1 - 90 % of the weight based on this modifier constituent weight for polymers, or the modifier constituent for polymers given in the 25th term.

[Claim 27] The polymer constituent which comes to contain a polymer and the modifier constituent for

polymers given in either the 24th term of a claim – the 26th term.

[Claim 28] The polymer constituent given in the 27th term of a claim a given polymer constituent is what contains this polyester 0.01 – 50 weight sections to the polymer 100 weight section.

[Claim 29] The 27th term of a claim whose polymer is olefin system copolymer rubber or olefin system resin, or a polymer constituent given in the 28th term.

[Claim 30] The Plastic solid which comes to fabricate the polymer constituent of a publication in either the 27th term of a claim – the 29th term.

[Claim 31] The Plastic solid given in the 30th term of a claim covered with the adhesives which use as a principal component the synthetic coating material which uses thermosetting resin as a principal component, or thermosetting resin.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO99/51660

発行日 平成14年10月29日 (2002.10.29)

(43)国際公開日 平成11年10月14日 (1999.10.14)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

C08G 63/199

C08G 63/199

C08J 7/04

C08J 7/04

F

C08L 23/00

C08L 23/00

67/02

67/02

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)

出願番号 特願2000-542379(P2000-542379)
(21)国際出願番号 PCT/JP99/01695
(22)国際出願日 平成11年3月31日 (1999.3.31)
(31)優先権主張番号 特願平10-104118
(32)優先日 平成10年3月31日 (1998.3.31)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(31)優先権主張番号 特願平10-267652
(32)優先日 平成10年9月22日 (1998.9.22)
(33)優先権主張国 日本 (JP)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71)出願人 日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(72)発明者 北原 静夫
埼玉県川口市芝塚原1-3-11
(72)発明者 林 敦
神奈川県横浜市中区小港町1-1-2 ビ
ューコート小港1-902
(74)代理人 弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 ポリエステル、その製造方法、およびそのポリマー用改質剤としての応用

(57)【要約】

水酸基価5~200mgKOH/g、重量平均分子量10,000~500,000を有し、隣接している2つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を含む多価カルボン酸と、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含む多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステル。このポリエステルは重縮合触媒としてヘテロポリ酸を用いて製造される。このポリエステルは、オレフィン重合体などのポリマーの表面改質剤として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多価カルボン酸（A）と多価アルコール（B）とを重縮合して得られ、水酸基価が5～200mg KOH/g、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000～500,000であるポリエステルであって、多価カルボン酸（A）が、相互に隣接している2つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を含むものであり、多価アルコール（B）が、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含むものであることを特徴とするポリエステル。

【請求項2】 重量平均分子量が10,000～300,000である請求の範囲第1項記載のポリエステル。

【請求項3】 水酸基価が10～150mg KOH/gである請求の範囲第1項または第2項記載のポリエステル。

【請求項4】 脂環族ジカルボン酸が、1,2-シクロヘキサン・二酸、3-メチルーヘキサヒドロフタル酸、4-メチルーヘキサヒドロフタル酸および2,3-ノルボルナン・二酸の中から選ばれる請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項5】 脂環族ジカルボン酸の官能性誘導体が、脂環族ジカルボン酸ハロゲン化物、脂環族ジカルボン酸無水物、脂環族ジカルボンエステルおよび脂環族ジカルボン酸塩の中から選ばれる請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項6】 脂環族ジカルボン酸無水物が、1,2-シクロヘキサン・二酸の酸無水物、3-メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物および2,3-ノルボルナン・二酸の無水物の中から選ばれる請求の範囲第5項記載のポリエステル。

【請求項7】 多価カルボン酸（A）が、該脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を、全多価カルボン酸（A）の重量に基づき、50～100重量%含むものである請求の範囲第1項～第6項のいずれか

に記載のポリエステル。

【請求項 8】 多価アルコール (B) が、それぞれヒドロキシル基が結合した 2 個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールと、分子内にエーテル結合を有する 4 価以上のアルコールとの混合物である請求の範囲第 1 項～第 7 項のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 9】 多価アルコール (B) が該アルカンジオールを、全多価アルコール (B) の重量に基づき 80～100 重量%含むものである請求の範囲第 1 項～第 8 項のいずれかに記載のポリエステル。

【請求項 10】 相互に隣接している 2 つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少くとも一種を含む多価カルボン酸 (a) と多価アルコール (b) とをヘテロポリ酸の存在下で重縮合することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【請求項 11】 該ジカルボン酸およびその官能性誘導体が、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、およびそれらの官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 10 項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 12】 該ジカルボン酸およびその官能性誘導体が、脂環族ジカルボン酸および脂環族ジカルボン酸の官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求の範囲第 10 項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 13】 脂環族ジカルボン酸が、1, 2-シクロヘキサン・二酸、3-メチルーヘキサヒドロフタル酸、4-メチルーヘキサヒドロフタル酸および 2, 3-ノルボルナン・二酸の中から選ばれる請求の範囲第 11 項または第 12 項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 14】 脂環族ジカルボン酸の官能性誘導体が、脂環族ジカルボン酸の無水物、ハロゲン化物、エステルおよび塩の中から選ばれる請求の範囲第 11 項または第 12 項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 15】 脂環族ジカルボン酸無水物が、1, 2-シクロヘキサン・二酸の無水物、3-メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物および 2, 3-ノルボルナン・二酸の無水物の中から選ばれる

請求の範囲第14項記載のポリエステル製造方法。

【請求項16】 多価カルボン酸(a)が、該ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を、全多価カルボン酸の重量に基づき、80重量%以上含むものである請求の範囲第10項～第15項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項17】 多価アルコール(b)が、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含むものである請求の範囲第10項～第16項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項18】 多価アルコール(b)が、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールと、分子内にエーテル結合を有する4価以上のアルコールとの混合物である請求の範囲第10項～第16項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項19】 多価アルコール(b)が、該アルカンジオールを、全多価アルコールの重量に基づき80～100重量%含むものである請求の範囲第17項または第18項記載のポリエステルの製造方法。

【請求項20】 ヘテロポリ酸が、タンゲストリン酸、タンゲストケイ酸、モリブドリン酸およびモリブドケイ酸の中から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第10項～第19項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項21】 ヘテロポリ酸の使用量が、多価カルボン酸成分(a)と多価アルコール(b)との合計重量に対して、50,000ppm～10ppmの範囲である請求の範囲第10項～第20項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項22】 重縮合反応が、反応温度100～300℃にて、不活性ガスの存在下に、全単量体中のアルコール性反応性基の総数(X)と、カルボン酸性反応性基の総数(Y)との比(X)/(Y)(当量比)が1.0以上にて行われる請求の範囲第10項～第21項のいずれかに記載のポリエステルの製造方法。

【請求項23】 ポリエステルが、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が10

、000～500,000であり、酸価が5mg KOH/g以下であり、水酸基価が10～200mg KOH/gであり、ガラス転移温度(T_g)が10～300℃である請求の範囲第1項～第22項のいずれかに記載のポリエステル製造方法。

【請求項24】 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載のポリエステルを有効成分として含むことを特徴とするポリマー用改質剤組成物。

【請求項25】 粉末、粒子、ペレット、有機溶剤に溶解した溶液、貧溶媒中に分散させたデイスパージョン、または乳化剤を用いて調製したエマルジョンの形態である請求の範囲第24項記載のポリマー用改質剤組成物。

【請求項26】 該ポリマー用改質剤組成物中のポリエステルの含有量が、該ポリマー用改質剤組成物重量に基づき、1～90重量%である請求の範囲第24項または第25項記載のポリマー用改質剤組成物。

【請求項27】 ポリマーと、請求の範囲第24項～第26項のいずれかに記載のポリマー用改質剤組成物とを含有してなるポリマー組成物。

【請求項28】 ポリマー組成物が、ポリマー100重量部に対して、該ポリエステル0.01～50重量部を含むものである請求の範囲第27項記載のポリマー組成物。

【請求項29】 ポリマーがオレフィン系共重合体ゴムまたはオレフィン系樹脂である請求の範囲第27項または第28項記載のポリマー組成物。

【請求項30】 請求の範囲第27項～第29項のいずれかに記載のポリマー組成物を成形してなる成形体。

【請求項31】 熱硬化性樹脂を主成分とする合成樹脂塗料または熱硬化性樹脂を主成分とする接着剤で被覆されている請求の範囲第30項記載の成形体。

【発明の詳細な説明】**技 術 分 野**

本発明は、ポリエステル、その製造方法、およびそのポリマー用改質剤としての応用に関する。

さらに詳しくは、本発明は、特定の多価カルボン酸と多価アルコールとを重縮合して得られるポリエステル；該ポリエステルの製造方法；該ポリエステルの有効成分として含むポリマー用改質剤組成物；該ポリマー用改質剤組成物とポリマーとからなるポリマー組成物；および該ポリマー組成物の成形体に関する。

背 景 技 術

ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂やエチレン-プロピレン系共重合ゴムなどのオレフィンゴム（以下、ポリオレフィン樹脂とオレフィンゴムを総称して「ポリオレフィンなど」ということがある。）は、優れた諸物性を有し、比較的安価なことから成形体として多くの用途に用いられている。しかしながら、ポリオレフィンなどは極性基を有しないことから、その成形体表面に塗料を塗装する場合は、塗料の付着性が低いという問題がある。また、ポリオレフィンなどの成形体と、例えば加硫ゴム成形体とを接着する場合には、実用的な接着強度が得られないという問題がある。

このような欠点を改良する方法として、本発明者は既に、ポリプロピレン樹脂に高分子量かつ高水酸基価のポリエステルの配合することにより、該樹脂表面の塗装性などが改善されることを見出し、これを報告した（WO 97/39046号公報）。しかしながら、被塗装樹脂表面の塗装性および塗膜との密着強度などのより一層の改善が望まれている。また、WO 97/39046号公報記載のポリエステルをポリオレフィンに配合した組成物の成形体は、該ポリエステルの添加しないポリオレフィンに比較して、曲げ弾性率は殆ど変わらないものの低温衝撃強度が極端に低下するという問題があった。

発 明 の 開 示

本発明の目的は、ポリマーに配合することにより、該ポリマーの成形体の塗装性、塗膜との接着強度、および曲げ弾性率と低温衝撃強度とのバランスなどを改良するのに好適な改質剤として有用なポリエステル；改質剤として該ポリエステ

ルを含むポリマー用改質剤組成物；ポリマーに該改質剤組成物を配合してなるポリマー組成物；および該ポリマー組成物を成形してなる成形体を提供することにある。

本発明の他の目的は、ポリマー用改質剤として有用な高分子量ポリエステルを効率よく製造する方法を提供することにある。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、4-エチルヘキサヒドロフタル酸無水物と2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールとの重縮合反応により得られるポリエステルに注目し、該ポリエステルが、従来は、重量平均分子量が通常10,000未満であったものを、エステル化触媒としてタングスト(VI)リン酸・水和物を用いて重縮合することにより、重量平均分子量が10,000以上のものを効率よく合成できることを見出した。さらに、これをエチレン-プロピレンゴムに配合したところ、該ゴムの加硫シート表面に形成されたウレタン系塗料の塗膜の密着性が著しく向上することを見出し、これらの知見に基づき本発明を完成するに至った。

かくして、本発明によれば、多価カルボン酸(A)と多価アルコール(B)とを重縮合して得られ、水酸基価が5~200mg KOH/g、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が10,000~500,000であるポリエステルであって、多価カルボン酸(A)が、相互に隣接している2つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を含むものであり、多価アルコール(B)が、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含むものであることを特徴とするポリエステルが提供される。

さらに、本発明によれば、相互に隣接している2つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を含む多価カルボン酸(a)と多価アルコール(b)とをヘテロポリ酸の存在下で重縮合することを特徴とするポリエステルの製造方法が提供される。

さらに、本発明によれば、上記の多価カルボン酸(A)と多価アルコール(B)

）から得られるポリエステルを有効成分として含むことを特徴とするポリマー用改質剤組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、ポリマーと、上記ポリマー用改質剤組成物とを含有してなるポリマー組成物が提供される。

さらに、本発明によれば、上記ポリマー組成物を成形してなる成形体が提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

(1) ポリエステル

本発明のポリエステルは、多価カルボン酸（A）と多価アルコール（B）を重縮合して得られ、多価カルボン酸（A）が、互いに隣接する2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体から選ばれる少なくとも一種を含むものであり、多価アルコール（B）が、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含むものである。

本発明のポリエステルは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレンに換算した重量平均分子量（Mw）が10,000～500,000、好ましくは、10,000～300,000、より好ましくは、10,000～200,000の範囲のものである。分子量が過度に小さいと、該ポリエステルを改質剤として他のポリマーに配合して調製したポリマー組成物から得られる成形体と塗料などの被覆材との密着強度が低下し、また、過度に大きいと塗装性の改善効果に劣り、いずれも好ましくない。

該ポリエステルの水酸基価は、5～200mg KOH/g、好ましくは10～150mg KOH/g、より好ましくは30～80mg KOH/gの範囲である。水酸基価がこの範囲にある場合は、該ポリエステルを他のポリマーに配合して調製したポリマー組成物から得られる成形体の塗装性などが顕著に改善される。

さらに、該ポリエステルの軟化点は、通常10℃以上、好ましくは30～300℃、より好ましくは50～200℃、最も好ましくは60～150℃の範囲に

あるときに操作性に優れ好適である。

該ポリエステルが油溶性であると、一般に、ポリオレフィンを始め多くの改質されるべきポリマーとの相溶性がさらに優れ好適である。ここで「油溶性」とは、ポリエステル溶液の光透過率が、80%以上、好ましくは85%以上であることをいう。光透過率の測定方法については後述する。また、該ポリエステルのガードナー色相は通常1～6、好ましくは1～3である。

多価カルボン酸 (A)

本発明のポリエステルの合成に使用する多価カルボン酸 (A) は、互いに隣接する2個の炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合した分子構造を有する脂環族ジカルボン酸（以下、単に「脂環族ジカルボン酸」と記すことがある。）および/またはその官能性誘導体を含むものである。

該脂環族ジカルボン酸には、その基本骨格として、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ノルボルナン環、アダマンタン環などの飽和脂肪族炭化水素環を有する飽和脂環族ジカルボン酸、および、その基本骨格として、例えば、シクロヘキセン環、ノルボルネン環などの不飽和脂肪族炭化水素環を有する不飽和脂環族ジカルボン酸が含まれる。該脂環族ジカルボン酸の官能性誘導体としては、例えば、ハロゲン化物、無水物、エステルおよび塩が挙げられる。中でも酸無水物が好ましい。

飽和脂環族ジカルボン酸の具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸（1, 2-シクロヘキサン・二酸）、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸および2, 3-ノルボルナン・二酸など；不飽和脂環族ジカルボン酸の具体例としては、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸および2, 3-ノルボルネン・二酸、トリシクロ〔5. 2. 1. 0². 6〕デカ-3-エン-8, 9-ジカルボン酸などが挙げられる。飽和脂環族ジカルボン酸無水物の具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物および2, 3-ノルボルナン・二酸無水物など；不飽和脂環族ジカルボン酸無水物の具体例としては、テトラヒドロフタル酸無水物、3-メチルテトラヒドロフタル酸無水物、4-メチルテトラヒドロフタル酸無水物および

2, 3-ノルボルネン・二酸無水物などが挙げられる。脂環族ジカルボン酸エステルの具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸ジメチルエステル、3-メチルヘキサヒドロフタル酸ジメチルエステル、4-メチルヘキサヒドロフタル酸ジメチルエステル、2, 3-ノルボルナン・二酸ジメチルエステルおよび4-メチルテトラヒドロフタル酸ジメチルエステルなどの飽和および不飽和脂環族ジカルボン酸のジアルキルエステル；4-メチルヘキサヒドロフタル酸メチルエステル、2, 3-ノルボルナン・二酸メチルエステルおよび4-メチルテトラヒドロフタル酸エチルエステルなどの飽和および不飽和脂環族ジカルボン酸のハーフエステル；などが挙げられる。脂環族ジカルボン酸塩の具体例としては、ヘキサヒドロフタル酸カリウム、3-メチルヘキサヒドロフタル酸ナトリウム、4-メチルヘキサヒドロフタル酸カリウムおよび4-メチルテトラヒドロフタル酸カリウムなどの飽和および不飽和脂環族ジカルボン酸のアルカリ金属塩；などが挙げられる。

上記脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の中では、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、2, 3-ノルボルナン・二酸、ヘキサヒドロフタル酸無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物および2, 3-ノルボルナン・二酸の無水物が好ましい。とくに、ヘキサヒドロフタル酸無水物、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、3-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物および2, 3-ノルボルナン・二酸の無水物を使用したときに得られるポリエステルは、ポリオレフィンなど多くの被改質ポリマーとの相溶性が高く特に好適である。

上記脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。また、多価カルボン酸(A)中の上記脂環族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の割合は、通常50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上である。

多価カルボン酸(A)中には、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他の多価カルボン酸(すなわち、その他のジカルボン酸および/または3価以上のカルボン酸)およびその官能性誘導体が含まれてもよい。それらの許容量は、多価カルボン酸(A)中の通常50重量%以下、好ましくは30重量%以下、よ

り好ましくは10重量%以下である。

所望により用いられる2価のカルボン酸およびその官能性誘導体としては、芳香族ジカルボン酸、およびその官能性誘導体、例えば、ハロゲン化物、無水物、エステルなどが挙げられる。そのような芳香族ジカルボン酸およびその官能性誘導体の具体例としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、3-メチルフタル酸、4-メチルフタル酸、フタル酸無水物、3-メチルフタル酸無水物および4-メチルフタル酸無水物などが挙げられる。

所望により用いられるその他の2価カルボン酸およびその官能性誘導体としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ピメリン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、ポリアルケニル琥珀酸、重合脂肪酸のダイマー酸（以下、「ダイマー酸」と略記。）およびその水添物、1,3-シクロヘキサン・二酸、1,4-シクロヘキサン・二酸、およびこれらのエステル、無水物などが挙げられる。

さらに、所望により用いられる3価以上のカルボン酸およびその官能性誘導体としては、例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、カンホロン酸、トリメシン酸など、およびこれらのエステル、無水物などが挙げられる。

さらに、本発明の効果が奏される限り、多価カルボン酸(A)に加えて1価のカルボン酸およびその官能性誘導体が併用されてもよい。その許容量は、全カルボン酸成分中の通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

所望により併用される1価のカルボン酸およびその官能性誘導体の具体例としては、蟻酸、酢酸、酪酸、2-メチルプロパン酸、吉草酸、イソオクチル酸、イソノナノイック酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、アラキン酸、リノール酸、オレイン酸、エライジン酸、トール脂肪酸など、およびこれらのエステルなどの誘導体が挙げられる。

多価アルコール(B)

本発明のポリエステル合成に使用する多価アルコール(B)は、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素

原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオール（以下、「ヒンダードグリコール」と記すことがある。）を含むものである。

水素原子が結合していない上記の炭素原子には、通常、炭素数1～50個、好ましくは2～20個、より好ましくは2～10個のアルキル基が結合する。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、ペンタデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、セカンドアリーブチル基、アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基およびデシル基が好ましく、特にエチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基およびヘプチル基が好ましい。

このようなアルカンジオールの具体例としては、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジイソブチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ヘキシル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオール、2-プロピル-2-ペンチル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。中でも、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジプロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジブチル-1, 3-プロパンジオールおよび2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオールが好ましい。

これらのヒンダードグリコールは、それぞれ単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。多価アルコール（B）中のヒンダードグリコールの量は、使用目的に応じて適宜選択されるが、全多価アルコール成分量の、50～100重量%、好ましくは60～100重量%、より好ましくは70～100重量%の範囲である。ヒンダードグリコール量が過度に少ないと、樹脂やゴムとの相溶

性に劣り好ましくない。

上記のヒンダードグリコールに、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他の多価アルコール（すなわち、その他の2価アルコールおよび3価以上の多価アルコール）を併用することができる。併用される多価アルコールの許容量は、全多価アルコール（B）中の通常40重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは25重量%以下である。

併用されるその他の2価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオールなどの、ヒンダードグリコール以外のアルカンジオール；シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロペンタン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 3-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロオクタン-1, 4-ジオール、2, 5-ノルボルナンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 5-ノルボルナンジメタノール、水素化ビスフェノールA、アダマンタンジオールなどのシクロアルカンジオール；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのオリゴオキシアルキレングリコールなどの分子中にエーテル結合を有するジオール；p-キシレンジオール、4, 4-メチレンジフェノールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレングリコール付加物のジオール成分、ビスフェノールAのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレングリコール付加物のジオール成分、ビフェノールのエチレンオキサイドおよび／またはプロピレングリコール付加物のジオール成分などの芳香族ジオールなどが挙げられる。これらの中でも、シクロアルカンジオールが好ましく、特に1, 4-シクロヘキサジメタノールが好ましい。

所望により併用される3価以上のアルコールとしては、例えば、グリセロール、ジグリセロール、ポリグリセロールなどのグリセロール化合物；ソルビトール、グルコース、マンニトール、ショ糖、ブドウ糖などの糖類；およびジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロ

ールプロパン、トリメチロールブタン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。

上記の併用される多価アルコールの中でも、ジペンタエリスリトールおよびジトリメチロールプロパンなどの分子内にエーテル結合を有する4価以上のアルコールが特に好ましい。多価アルコール(B)として、それぞれヒドロキシル基が結合した2個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールと、分子内にエーテル結合を有する4価以上のアルコールとの混合物を用いると、得られるポリエステルを改質剤として配合したポリマー組成物の成形品は被覆材に対し著しく高い密着強度を示す。このような多価アルコール混合物中のエーテル結合を有する4価以上のアルコールの配合割合は、好ましくは0.1~20重量%、より好ましくは1~10重量%である。

さらに、本発明の効果が奏される限り、多価アルコール(B)に加えて1価のアルコールが併用されてもよい。その許容量は全アルコール成分中の通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

所望により併用される1価のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、t-ブタノール、ネオペンチルアルコール、3-メチル-3-ペンタノール、3-エチル-3-ペンタノール、2,3,3-トリメチル-2-ブタノール、1-デカノール、ノニルアルコールなどが挙げられる。

(2) ポリエステルの製造方法

本発明のポリエステルの製造方法は、相互に隣接している2つの炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸およびその官能性誘導体の中から選ばれる少なくとも一種を含む多価カルボン酸(a)と多価アルコール(b)とをヘテロポリ酸の存在下で重縮合を行うものである。

従来から知られているブレンステッド酸、有機金属化合物および金属酸化物などの触媒を用いて、相互に隣接している炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸と多価アルコールとを重縮合すると、脱離反応などの副反応が非常に起こりやすく、そのために、高分子量ポリマーを

得るのは困難であった。また、従来から知られているこれらの触媒を使用して温度200℃以上で重縮合反応を行うと、着色したポリエステルが得られるという問題があった。しかしながら、触媒としてヘテロポリ酸を用いて上記のジカルボン酸と多価アルコールとを重縮合すると高分子量でありかつ無色のポリエステルを容易に得ることができる。

多価カルボン酸 (a)

本発明の製造方法において用いられる多価カルボン酸 (a) に含まれる相互に隣接している炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸およびその官能性誘導体は、特に制限なく用いられ、脂肪族、脂環族および芳香族ジカルボン酸およびその誘導体が挙げられる。これらのジカルボン酸は単独で用いることもできるし、2種以上の混合物として用いることもできる。これらの中でも、脂環族ジカルボン酸およびその誘導体が好ましい。

相互に隣接している炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸の中、脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、コハク酸、イタコン酸、マレイン酸、ポリアルケニルコハク酸などが挙げられる。芳香族ジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、3-メチルフタル酸、4-メチルフタル酸、2,3-ナフタレン・二酸などが挙げられる。脂環族ジカルボン酸の具体例としては、前記本発明のポリエステル(1)、多価カルボン酸(A)の項に例示した脂環族ジカルボン酸と同様なものが挙げられる。

本発明で用いられる多価カルボン酸 (a) には、本発明の効果が奏される範囲であれば、相互に隣接している炭素原子にそれぞれカルボキシル基が結合している分子構造を有するジカルボン酸およびその官能性誘導体に加えて、他のジカルボン酸および3価以上のカルボン酸ならびにそれらの官能性誘導体が含まれてもよい。そのような所望により用いられる多価カルボン酸およびその官能性誘導体の許容量は、通常、全多価カルボン酸 (a) 中の20重量%以下、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下である。

所望により用いられる他の多価カルボン酸およびその官能性誘導体としては、例えば、芳香族多価カルボン酸、鎖状または分岐状の脂肪族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸およびこれらのエステル、ハロゲン化物、無水物などの誘導

体が挙げられる。

芳香族多価カルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 8-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルプロパン-4, 4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

鎖状または分岐状の脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、イソセバシン酸、ブラシル酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸およびダイマー酸の水添物などが挙げられる。

互いに隣接する2個の炭素原子にそれぞれカルボン酸基が結合していない脂環族ジカルボン酸としては、例えば、1, 3-シクロペンタン・二酸、1, 3-シクロヘキサン・二酸、1, 4-シクロヘキサン・二酸などが挙げられる。

さらに、3価以上の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、トリカルバリル酸、カンホロン酸、トリメシン酸、1, 2, 5-, 2, 3, 6-または1, 8, 4-ナフタリントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、重合脂肪酸のトリマー酸などの3価以上のカルボン酸およびこれらのエステルおよび酸無水物などが挙げられる。

本発明においては、多価カルボン酸(a)以外に、本発明の効果を損なわない範囲であれば、1価カルボン酸およびそのエステルなどの官能性誘導体を併用してもよい。その許容量は、全カルボン酸成分中の通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。そのような1価カルボン酸およびその官能性誘導体の具体例としては、前記本発明のポリエステル(1)、多価カルボン酸(A)の項に例示した1価カルボン酸およびその官能性誘導体が挙げられる。

多価アルコール(b)

本発明の製造方法で使用する多価アルコール(b)は、分子中に2個以上の水

酸基を有するアルコールであって、通常のポリエステル合成で使用されるものであれば格別制限はない。多価アルコール (b) は 2 価アルコール単独または 2 価アルコールと 3 価以上のアルコールとの混合物として用いられ、2 価アルコールと 3 価以上のアルコールとの混合物として使用することが好ましい。多価アルコール (b) としては、例えば、ヒンダードグリコール、ヒンダードグリコール以外のアルカンジオール、シクロアルカンジオール、分子中にエーテル結合を有するジオール、芳香族系ジオールなどの 2 価アルコール、および 3 価以上のアルコールなどが挙げられ、その中でも、ヒンダードグリコール、ヒンダードグリコール以外のアルカンジオール、シクロアルカンジオール、分子中にエーテル結合を有するジオールが好ましく、特にそれぞれヒドロキシル基が結合した 2 個の炭化水素の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオール、すなわち、ヒンダードグリコールが好ましい。

ヒンダードグリコールの具体例としては、前記ポリエステル (1)、多価アルコール (B) の項において例示した、それぞれヒドロキシル基が結合した 2 個の炭素原子の間に水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールと同様なものが挙げられる。

ヒンダードグリコール以外のアルカンジオール、シクロアルカンジオール、分子中にエーテル結合を有するジオール、芳香族ジオールおよび 3 価以上のアルコールの具体例としては、前記ポリエステル (1)、多価アルコール (B) の項において例示したものが挙げられる。

本発明で用いる多価アルコール (b) は、前述のように、それぞれヒドロキシル基が結合した 2 個の炭化水素の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールまたはシクロアルカンジオール、特に、それぞれヒドロキシル基が結合した 2 個の炭素原子の間に、水素原子が結合していない炭素原子が挟まれた分子構造を有するアルカンジオールを含むことが好ましい。その量は全多価アルコールの重量に基づき 80 ~ 100 重量%であることが好ましい。また、そのようなアルカンジオールと、分子内にエーテル結合を有する 4 価以上のアルコールとの混合物は特に好ましい。(該 4 価以上のアルコールの具体例および好ましい混合比は、前記ポリエステル (1)、多価アルコー

ル（B）の項において記載したものと同様である。）

本発明においては、多価アルコール（b）に、本発明の効果を損ねない範囲で、1価アルコールを併用してもよい。その許容量は、全多価アルコール成分中の通常10重量%以下、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下である。1価のアルコールの具体例としては、前記ポリエステル（1）、多価アルコール（B）の項において例示したものが挙げられる。

ヘテロポリ酸

本発明の製造方法において重縮合触媒として使用するヘテロポリ酸は、ポリ酸の中、2種またはそれ以上のオキソ酸が縮合した多核構造を有する化合物であって、酸素および2種以上の元素を含む縮合酸である。その種類や構造について特に制限はない。このヘテロポリ酸のヘテロ原子としては、リン、ケイ素、ホウ素、アルミニウム、ゲルマニウム、チタニウム、ジルコニウム、セリウム、コバルト、鉄、クロム、ヒ素、ニッケルなどが例示される。これらのなかでも、リンまたはケイ素が好ましい。

また、ポリ酸原子は、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブおよびタンタルの中から選ばれる少なくとも1つの元素である。なかでも、タングステン、モリブデンおよびバナジウムが好ましい。

ヘテロポリ酸の具体例としては、タングストリン酸、タングストケイ酸、タングストホウ酸、タングストゲルマン酸、タングストアルミン酸、タングストコバルト酸、タングスト鉄酸、タングストチタン酸、タングストヒ素酸、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、モリブドホウ酸、モリブドゲルマン酸、モリブドセリウム酸、モリブドタングストリン酸、モリブドタングストケイ酸、モリブドタングストホウ酸、チタノタンダストリン酸、バナドモリブドリン酸、バナドモリブドケイ酸、バナドタングストケイ酸、バナドタングストリン酸、バナドタングストホウ酸、バナドタングストゲルマン酸などを挙げるができる。

これらの中でも、タングストリン酸、タングストケイ酸、モリブドリン酸、モリブドケイ酸、モリブドタングストリン酸、モリブドタングストケイ酸、モリブドタングストホウ酸、バナドモリブドリン酸、バナドモリブドケイ酸、バナドタングストケイ酸、バナドタングストリン酸が好ましく、さらに、タングストリン

酸、タングストケイ酸、モリブドリン酸、モリブドケイ酸がより好ましい。

本発明で使用するヘテロポリ酸は、これらの化合物とアルカリなどとの反応によって形成される塩であってもよい。ヘテロポリ酸の塩としては、例えば、酸性金属塩および酸性オニウム塩などが挙げられる。酸性金属塩としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属の塩；ベリリウムまたはマグネシウムの周期表第Ⅱ族の金属の塩；カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の塩；銅、銀、亜鉛、水銀などの遷移金属の塩；さらにアルミニウム、タリウム、スズ、鉛などの典型元素の塩を挙げることができる。また、酸性オニウム塩としては、アミン類、アンモニアなどとのアンモニウム塩、さらにホスホニウム塩などを挙げることができる。

さらに、本発明で使用するヘテロポリ酸としては、分子中には結晶水を有するものも使用することができる。

本発明で使用するヘテロポリ酸を重縮合反応の触媒として使用する場合は、これらの化合物を単独で使用してもよいし、また、２種類以上を組合せて用いることもできる。さらに、本発明の効果を損なわない範囲であれば、その他の通常のポリエステル重縮合反応に用いられる触媒を併用することもできる。

その他の触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、硫酸、リン酸などのブレンステッド酸；酢酸カルシウム、酢酸亜鉛、酢酸マンガン、ステアリン酸亜鉛、アルキル錫オキシサイド、ジアルキル錫オキシサイド、チタンアルコキシサイドなどの有機金属化合物；酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化バナジウムなどの金属酸化物などが挙げられる。これらの併用される触媒の許容量は、全触媒成分中の通常２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下、より好ましくは５重量％以下である。

本発明で使用するヘテロポリ酸の使用量は、多価カルボン酸（a）と多価アルコール（b）の合計重量に対して、通常、５０，０００ppm～１０ppmの範囲で使用され、好ましくは１０，０００ppm～５０ppm、より好ましくは５，０００ppm～５０ppmの範囲内である。使用量が過度に多い場合は、ポリエステルポリマーが著しく着色されるので好ましくない。使用量が過度に少ない場合は、触媒活性の低下が著しくなるので好ましくない。

重縮合反応

本発明のポリエステル製造方法においては、上記多価カルボン酸(a)と多価アルコール(b)とを、ヘテロポリ酸の存在下に、重縮合せしめる。重縮合反応は特に限定されないが、通常、多価カルボン酸および多価アルコールを一括重縮合させてポリエステルの合成する方法が採られる。

重縮合反応は、常法に従えばよく、通常、反応温度が100～300℃、好ましくは150～280℃で行われ、特に不活性ガスの存在下で行うのが好ましい。必要に応じて、トルエン、キシレンなどの水と共沸する非水溶性の有機溶媒を使用してもよく、また反応を減圧下(通常、0.1～500mmHg、好ましくは0.5～200mmHg、より好ましくは1～50mmHg)で行ってもよい。

重縮合するにあたり、全多価カルボン酸と全多価アルコールとを合計した全モノマー成分中のアルコール性反応性基の総数(X)とカルボン酸性反応性基の総数(Y)とが適正な割合である条件で行うことが、ポリエステルの分子量を高分子量にする上で好適である。アルコール性反応性基の総数(X)とカルボン酸性反応性基の総数(Y)との割合は、(X)/(Y)の当量比で、通常0.70～1.30、好ましくは0.80～1.20、より好ましくは0.90～1.10の範囲である。特に、改質剤として有用な高分子量で水酸基価の高いポリエステルを得るには、(X)/(Y)の当量比で、通常1.00以上、好ましくは1.01～3.5、より好ましくは1.03～2.5の範囲である。ここでアルコール性反応性基とは、エステル結合を形成させるアルコール性の官能基のことであり、通常、ヒドロキシル基が挙げられる。また、カルボン酸性反応性基とは、エステル結合を形成させるカルボン酸性の官能基のことであり、通常、カルボキシル基、エステル基、酸無水物などが挙げられる。なお、酸無水物の場合は、カルボキシル基の2倍のカルボン酸性反応性基数に相当する。

本発明の上記製造方法により製造されるポリエステルは、通常、標準ポリスチレンに換算した数平均分子量が2,500以上、好ましくは、3,000以上であり、標準ポリスチレンに換算した重量平均分子量(Mw)が10,000～500,000、好ましくは、10,000～300,000、より好ましくは、

10,000~200,000である。また、ポリエステルの酸価は、通常、5 mg KOH/g以下、好ましくは、2 mg KOH/g以下である。ポリエステルの水酸基価は、通常、5~200 mg KOH/g、好ましくは10~150 mg KOH/gである。さらに、ポリエステルのガラス転移温度(T_g)は、とくに限定されないが、通常、10~300℃、好ましくは30~200℃である。

(3) ポリマー用改質剤組成物

本発明のポリマー用改質剤組成物は、前記ポリエステルを有効成分として含むものである。

本発明のポリマー用改質剤組成物は、通常、粒状、ペレット、有機溶剤に溶解した溶液、貧溶媒中に分散させたディスパージョン、または乳化剤を用いて調製したエマルジョンなどの形態で用いられる。該ポリマー用改質剤中のポリエステルの濃度は、通常、1~90重量%、好ましくは5~70重量%である。

(4) ポリマー組成物

本発明のポリエステルを有効成分として含むポリマー用改質剤組成物を、ポリオレフィンなどの改質すべきポリマーに配合することによって、ポリマー組成物を調製する。該ポリマー用改質剤組成物を各種のポリマーに配合する際の配合量は、とくに限定されないが、通常、改質すべきポリマー100重量部に対して、ポリマー用改質剤組成物中の上記ポリエステル0.01~50重量部、好ましくは、0.1~30重量部、より好ましくは、0.1~25重量部の範囲である。

本発明のポリエステルは、オレフィン重合体、特にオレフィン系共重合体ゴムおよび/またはオレフィン系樹脂の改質に有効である。

ポリマーとして、オレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系樹脂との混合物を使用する場合、使用するポリエステルの量はオレフィン系共重合体ゴムとオレフィン系樹脂との配合量によって適宜選択される。

より具体的に記載すると、オレフィン系樹脂100重量部とオレフィン系共重合体ゴム5~30重量部とからなる硬質なポリマー混合物の改質に用いられる好適なポリエステルの使用量は、硬質なポリマー混合物100重量部に対して、通常、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

オレフィン系樹脂100重量部とオレフィン系共重合体ゴム30~300重量

部とからなる軟質なポリマー混合物の改質に用いられる好適なポリエステルの使用量は、軟質なポリマー混合物 100 重量部に対して、通常、0.1~50 重量部、好ましくは 0.5~25 重量部である。

オレフィン系共重合体ゴムは、特に限定されないが、 α -オレフィンおよびこれと共重合可能な単量体との共重合体ゴムまたは 2 種以上の α -オレフィンの共重合体ゴムであって、通常、ムーニー粘度 30~170、好ましくは 50~150、ヨウ素価 100 以下、好ましくは 50 以下のものが挙げられる。

オレフィン系共重合体ゴムの調製に用いられる α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどが挙げられる。該共重合体ゴム中の α -オレフィンの量は、通常 50 重量%以上、好ましくは 60~100 重量%、より好ましくは 80~100 重量%の範囲である。

α -オレフィンと共重合される単量体としては、例えば、共役ジエン化合物および非共役ジエン化合物が挙げられる。共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエンなどが挙げられ、非共役ジエン化合物としては、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンなどが挙げられる。中でもエチリデンノルボルネンが好ましい。該共重合体ゴム中のこれらの共重合性単量体の結合量は、通常 40 重量%以下、好ましくは 30 重量%以下、より好ましくは 20 重量%以下である。

オレフィン系共重合体ゴムの具体例としては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン-1 共重合体ゴム、エチレン-オクテン-1 共重合体ゴム、プロピレン-ブテン-1 共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-共役ジエン共重合体ゴム、イソブチレン-共役ジエン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴムなどが挙げられる。なかでも、イソブチレン-イソプレン共重合体ゴム (IIR)、エチレン-プロピレン-エチリデンノルボルネン共重合体ゴム (EPDM) が好ましい。これらは、それぞれ単独で、または 2 種以上を混合して用いることができる。

オレフィン系共重合体ゴムの他に、必要に応じて他のゴムを併用することができる。他のゴムとしては、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム

、スチレンーブタジエン共重合体ゴムなどのジエン系ゴムが好適である。また、アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、水素添加アクリロニトリルーブタジエン共重合体ゴム、さらに、オレフィン系熱可塑性エラストマーなども併用することも可能である。

オレフィン系樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、4-メチルペンテンー1、オクテンー1などの α -オレフィンの単独重合体；エチレンとプロピレンまたはその他の α -オレフィンとの共重合体などの2種類以上の α -オレフィンの共重合体；などが挙げられる。これらの中でも、エチレンまたはプロピレンの単独重合体、およびエチレンまたはプロピレンを主成分とする共重合体が好ましく、特にプロピレンを主成分とするものが好ましい。プロピレンを主成分とするものとしては、ポリプロピレンやプロピレンが50重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90重量%以上とその他の α -オレフィンとからなる共重合体などが挙げられ、共重合する α -オレフィンとしては、特にエチレンが好ましい。

その他のオレフィン系樹脂としては、例えば、 α -オレフィンの単独重合体または共重合体にアクリル酸またはマレイン酸およびその無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸をグラフト共重合させたグラフト共重合変性オレフィン系樹脂；上記 α -オレフィンの単独重合体または共重合体にアクリル酸またはマレイン酸およびその無水物などの α 、 β -不飽和カルボン酸をブロック共重合させたブロック共重合変性オレフィン系樹脂；ならびにエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体、エチレン・クロトン酸共重合体、エチレン・マレイン酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体などの α -オレフィンとその他の共重合可能なエチレン系不飽和単量体との共重合体などが挙げられる。

本発明のポリマー用改質剤組成物は、上記のポリオレフィンなど以外のその他のポリマーに配合することにより、それらのポリマー成形体表面の塗料の塗装性を改良することもできる。その他のポリマーとしては、例えば、フェノール樹脂、クレゾール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、フラン樹脂

、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂などの熱硬化性樹脂；およびポリスチレン樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、変性ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などの熱可塑性樹脂などが挙げられる。

本発明のポリマー組成物には、上記の成分に加えて、必要に応じて、通常使用される無機充填剤、加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、可塑剤、滑剤、紫外線防止剤、紫外線安定剤、熱安定剤、帯電防止剤、核剤、難燃剤、有機顔料、無機顔料、オイルなどの各種添加剤を配合することができ、その配合量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜決められる。

本発明のポリマー組成物は、通常の方法に従って調製され、例えば、上記各成分を混合機中で混練して製造することができる。混練機としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機等の押出機、バンバリー、ブラベンダー、プラストミル、カレンダー、ニーダー、ロール、エクストルーダー、多軸混練機、ダブルヘリカルリボン攪拌機などを用いることができる。

(4) 成形体

本発明の成形体は、上記のポリマー組成物を、通常行われる方法で成形してなるものである。成形方法としては、例えば、射出成形、中空成形、押し出し成形、圧縮成形、回転成形などの公知のいずれの方法を用いてもよい。

本発明の成形体の表面を、適当な塗料で塗布することにより、良好な被膜を形成することができる。塗料としては、例えば、溶剤型熱可塑性アクリル系塗料、溶剤型熱硬化アクリル系塗料、アクリル変成アルキド系塗料、エポキシ系塗料、アクリルウレタン系塗料、シリコン変性ウレタン系塗料、ポリウレタン系塗料、アルキッドメラミン系、ポエーテルメラミン系塗料などが挙げられる。また、水性塗料も使用できる。

さらに、適当な接着剤を使用して、他の成形体と強固に接着することができる。接着剤としては、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、加硫接着剤などが挙げられる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の部および%は、とくに断りがない限り重量基準である。

実施例におけるポリエステルの特性、ポリエステルを配合したポリマー組成物およびその成形品の特性は以下の試験方法により評価した。

(1) 分子量

ポリエステルの重量平均分子量および数平均分子量は、ゲル・パーミエーション (GPC) 法に従って、標準ポリスチレン換算量として算出した。

(2) 水酸基価および酸価 (mg KOH/g)

ポリエステルの水酸基価および酸価は、「基準油脂分析試験法」(日本油化学協会) に記載された下記の基準に準じて測定した。

水酸基価 2, 4, 9, 2-83

酸価 2, 4, 1-83

(3) ガードナー色相

ポリエステルの色相はガードナー比色計法により測定した。

(4) 軟化点 (°C)

ポリエステルの軟化点は、JIS K 2531 に規定された環球法に準じて測定した。

(5) 光透過率 (%)

ポリエステルの光透過率は、以下の方法により測定した。すなわち、ポリエステル 5 g とトルエン 95 g とを混合し、窒素雰囲気下に 80 °C で 1 時間攪拌しながら溶解し、次いで、20 °C まで冷却する。このトルエン溶液を 20 °C 恒温室にて 24 時間静置し、次いで、再度攪拌した後、濁度計 (東京光電 (株) 製 ANA-14S) を用いて透過率を測定する。光源としてタングステン白熱電球 (6 V、6 A) を用い、セルとして 20 mm 角型ガラスセルを使用する。シャッターを閉じた状態を透過率 0 とし、希釈に用いたトルエン自体の透過率を 100 とする (単位: %)。数値が大きいほど、光透過率が良好である。

光透過率はポリエステルが油溶性であることの見安となり、ポリエステル溶液の光透過率が 80 % 以上であるとき油溶性といえる。

(6) メルトインデックス (M I)

ポリマー組成物のメルトインデックスは、ASTM-D-1238に準拠して、温度230℃、荷重2,160 g、余熱時間6分間で測定した。

(7) 曲げ弾性率 (M P a)

ポリマー組成物の成形品の曲げ弾性率は、JIS-K-7203に準拠して、射出成形により作製した試験片(6×12.5×125 mm)について23℃で測定した。

クロスヘッドの速度は3 mm/minとした。

(8) I Z O D衝撃強度 (K J / m²)

ポリマー組成物の成形品の衝撃強度は、JIS-K-7110に準拠して、射出成形により作製した試験片(6×12.5×63.5 mm)にノッチを入れて-30℃で測定した。

(9) ポリマー成形体表面の接着剤層の密着性 (剥離強度試験)

接着剤が被覆されたポリマー成形体の表面に、瞬間接着剤でガーゼを貼り付けた後、打ち抜きにより幅1 cmの短冊状の試験片を作成した。試験片の端部のガーゼの一部を剥がし、ポリマー成形体とガーゼの端部を、200 mm/分の速度で180度方向に引張って剥離し、その最大剥離強度を測定した(単位: kg f / cm)。数値が大きいほど、接着剤とポリマー表面との密着性が良好である。

(10) ポリマー成形体表面の塗膜の密着性 (碁盤目試験)

射出成形した試験片(50×50×5 mm)を中性洗剤で洗浄し、水洗・乾燥させた後、1液式ウレタン塗料を直接塗布(膜厚30 μm)し、80℃で40分間焼き付けた。

JIS K5400に規定された碁盤目試験方法に準じて、焼付塗膜の表面に碁盤目をつけた試験片を作成し、粘着テープ(ニチバン社製セロハン)を碁盤目上に貼り付け、これを速やかに90度方向に引張って剥離させ、碁盤目100の内、剥離されずに残された碁盤目数を数えた。数値が大きいほど、合成樹脂塗料の密着性が良好である。

(11) ポリマー成形体表面の塗膜の密着性 (耐溶剤性試験)

前項(10)に記載した方法により作成した焼付ウレタン塗膜を有するポリマ

一成形体から等しく断面が露出するように幅 3 0 mm×長さ 1 5 mmの試験片を切出し、これをエチルアルコールを 1 0 容量%含有した 2 3℃のガソリン中に浸漬し、塗膜が部分的に剥離するまでの時間を測定した（単位：分）。数値が大きいほど、耐溶剤性が良好である。

実施例 1（ポリエステル A の合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた 1 リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 1 5 0. 0 g、ネオペンチルグリコール 9 5. 8 g、1 2 タングスト（V I）リン酸 n 水和物 0. 1 2 g を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、1 8 0℃で 6 時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、1. 5 時間後に 1 mm H g 以下にして、さらに 3 時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステル A を得た。ポリエステル A の特性の評価結果を表 1 に示す。

実施例 2 ～ 1 1 および比較例 1 ～ 5（ポリエステル B ～ K および a ～ e の合成）

表 1 に示す各モノマーおよび触媒量を使用して、実施例 1 と同様の方法でポリエステル B ～ K および a ～ e を合成した。各ポリエステルの特性の評価結果を表 1 に示す。

表 1

	実 施 例							
	I	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル	A	B	C	D	E	F	G	H
単量体成分、使用量(g)								
ジカルボン酸								
4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	150.0	150.0	170.0	250.0	130.0	150.0	-	-
フタル酸無水物	-	-	-	-	-	-	150.0	-
1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	150.0
2,3-ノルボルナジカルボン酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	-
C14-アザリコリン酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	-
2価アルコール								
ネオペンチルグリコール	95.8	95.8	-	-	-	96.4	108.2	104.4
エチレングリコール	-	-	75.3	-	-	-	-	-
ジメチロールヘプタン	-	-	-	247.5	-	-	-	-
1,4-シクロヘキサジメタノール	-	-	-	-	115.0	-	-	-
ジエチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	-
触媒、使用量(g)								
12タングスト(VI)リン酸水和物	0.12	-	0.12	0.24	-	0.12	0.13	0.08
12タングスト(VI)ケイ酸26水和物	-	0.12	-	-	0.12	-	-	-
モノブチルスチレン	-	-	-	-	-	-	-	-
パラトルエンスルホン酸	-	-	-	-	-	-	-	-
ポリエステル特性								
重量平均分子量(Mw)	24,150	23,670	32,300	13,750	11,000	12,940	20,720	22,050
数平均分子量(Mn)	13,240	13,090	14,360	8,680	6,290	6,210	12,170	11,610
分子量分布(Mw/Mn)	1.82	1.81	2.25	1.58	1.75	2.08	1.7	1.9
ガラス転移点(°C)	3	3	3	2	2	2	2	3

表 1 のつづき

	実 施 例			比 較 例				
	9	10	11	1	2	3	4	5
ポリエステル	I	J	K	a	b	c	d	e
<u>単量体成分、使用量(g)</u>								
ジカルボン酸								
4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	-	-	-	150.0	150.0	130.0	-	-
フタル酸無水物	-	-	-	-	-	-	-	150.0
1,2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物	-	-	150.0	-	-	-	150.0	-
2,3-ノルボルナンジカルボン酸無水物	81.5	-	-	-	-	-	-	-
C14-アルカニルコハク酸無水物	-	200.0	-	-	-	-	-	-
<u>2価アルコール</u>								
ネオペンチルグリコール	52.4	72.6	-	95.8	95.8	-	104.4	108.2
エチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-	-
ジメチロールヘプタン	-	-	-	-	-	-	-	-
1,4-シクロヘキサンジメタノール	-	-	-	-	-	115.0	-	-
ジエチレングリコール	-	-	105.8	-	-	-	-	-
<u>触媒、使用量(g)</u>								
12タングスト(VI)リン酸水和物	0.07	0.14	0.13	-	-	-	-	-
チタンテトライゾプロポキシド	-	-	-	0.12	-	-	-	-
モノフェニルビスオキサイト	-	-	-	-	0.12	0.12	-	0.13
パラトルエンスルホン酸	-	-	-	-	-	-	0.08	-
<u>ポリエステル特性</u>								
重量平均分子量(Mw)	11,550	5,630	44,150	5,720	2,230	3,530	3,030	1,790
数平均分子量(Mn)	5,620	3,540	18,520	1,380	970	1,280	1,030	1,320
分子量分布(Mw/Mn)	2.06	1.59	2.38	4.14	2.3	2.76	2.94	1.36
ガラス転移点(℃)	2	1	2	4	4	5	4	4

実施例 12 (ポリエステル L の合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた 2 リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 800.0 g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール 800.3 g、および 12 タングスト(VI)ケイ酸・水和物 0.81 g を仕込んだ。(OHV/AV = 1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、180℃で 4.5 時間反応させた。その後、系の圧力を少し

ずつ減じ、0.5時間後に5mmHg以下にして、さらに3時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルFを得た。ポリエステルFの特性の評価結果を表2に示す。

実施例13 (ポリエステルMの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた1リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物400.0g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール370.1g、ジペンタエリスリトール47.7gおよび12タングスト(VI)ケイ酸n水和物0.41gを仕込んだ。(OHV/AV=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.0時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5mmHg以下にして、さらに3.0時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルMを得た。ポリエステルMの特性の評価結果を表2に示す。

実施例14 (ポリエステルNの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた2リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物1,000.0g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール855.0g、1,4-シクロヘキサンジメタノール85.0g、ジペンタエリスリトール79.5gおよび12タングスト(VI)ケイ酸n水和物1.41gを仕込んだ。(OHV/AV=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.5時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5mmHg以下にして、さらに3時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルNを得た。ポリエステルNの特性の評価結果を表2に示す。

実施例15 (ポリエステルPの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた2リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物1,000.0g

、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール807.5 g、1, 4-シクロヘキサジメタノール130 g、ジペンタエリスリトール79.5 gおよび12タンゲスト(VI)リン酸n水和物0.14 gを仕込んだ。(OHV/A V=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.5時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5 mmHg以下にして、さらに3.5時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルPを得た。ポリエステルの特性の評価結果を表2に示す。

実施例16 (ポリエステルQの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた2リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物800.0 g、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール558.8 g、1, 4-シクロヘキサジメタノール166.4 g、ジペンタエリスリトール61.8 gおよび12タンゲスト(VI)ケイ酸n水和物0.81 gを仕込んだ。(OHV/A V=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.5時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5 mmHg以下にして、さらに4.0時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルQを得た。ポリエステルの特性の評価結果を表2に示す。

実施例17 (ポリエステルRの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた2リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物800.0 g、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール684.2 g、ネオペンチルグリコール49.5 g、ジペンタエリスリトール60.8 gおよび12タンゲスト(VI)ケイ酸n水和物0.81 gを仕込んだ。(OHV/A V=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.0時間反応させた。その後、系の圧力を少し

ずつ減じ、0.5時間後に5 mmHg以下にして、さらに3.5時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルRを得た。ポリエステルRの特性の評価結果を表2に示す。

実施例18 (ポリエステルSの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた1リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物400.0 g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール279.4 g、ネオペンチルグリコール60.1 g、ジペンタエリスリトール30.9 gおよび12タンゲスト(VI)ケイ酸n水和物0.41 gを仕込んだ。(OHV/AV=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.0時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5 mmHg以下にして、さらに3.5時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルSを得た。ポリエステルSの特性の評価結果を表2に示す。

比較例6 (ポリエステルfの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた2リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物800.0 g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール800.3 g、およびモノブチルスズオキサイド1.60 gを仕込んだ。(OHV/AV=1.05)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4.5時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5 mmHg以下にして、さらに3時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルfを得た。ポリエステルfの特性の評価結果を表2に示す。

比較例7 (ポリエステルgの合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた1リットル四つ口フラスコに、1,4-シクロヘキサジカルボン酸300.0 g、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール284.6 g、および12タンゲスト(VI)ケイ酸n水和物0.30 gを仕込んだ。(OHV/AV=1.0

2)

窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、200℃で4時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、0.5時間後に5mmHg以下にして、さらに3時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステルgを得た。ポリエステルgの特性の評価結果を表2に示す。

表 2

	実 施 例							比 較 例	
	12	13	14	15	16	17	18	6	7
ポリエステル	L	M	N	P	Q	R	S	f	g
単量体成分、使用量(g)									
ジカルボン酸									
4-メチルヘキサジドロフタル酸無水物	800.0	400.0	1000.0	1000.0	800.0	800.0	400.0	800.0	-
1,4-シクロヘキサジカルボン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	300
2価アルコール									
2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール	800.3	370.1	855.0	807.5	558.8	684.2	279.4	800.3	284.6
エーテル結合含有アルコール									
ジベンタエリスリトール	-	47.7	79.5	79.5	61.8	60.8	30.9	-	-
その他のアルコール									
1,4-シクロヘキサジメタノール	-	-	85.0	130	166.4	-	-	-	-
ネオペンチルグリコール	-	-	-	-	-	49.5	60.1	-	-
触媒、使用量(g)									
12タンガースト(VI)リン酸n水和物	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-
12タンガースト(VI)ケイ酸n水和物	0.81	0.41	0.41	-	0.81	0.81	0.41	-	0.30
モノブチルスチレート	-	-	-	-	-	-	-	1.60	-
ポリエステル特性									
重量平均分子量(Mw)	11,940	22,110	22,080	17,550	27,890	20,420	20,230	9,710	3,960
数平均分子量(Mn)	6,982	3,773	3,971	3,553	4,025	4,373	3,883	2,675	1,690
分子量分布(Mw/Mn)	1.71	5.86	5.56	4.94	6.93	4.67	5.21	3.63	2.35
水酸基価(mgKOH/G)	13	55	58	58	44	51	50	18	76
ガラス転移点(℃)	3	2	3	2	2	1	1	7	4
軟化点(℃)	76	86	84	80	88	80	79	76	7
光透過率(%)	100	98	96	95	93	97	96	93	90

実施例 1 9 (ポリエステル T の合成)

攪拌機、温度計、還流冷却管、分水管および窒素ガス導入管を備えた 1 リットル四つ口フラスコに、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物 1 5 0 . 0 g、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール 1 4 7 . 0 g、1 2 タングスト (V I) リン酸 n 水和物 0 . 1 2 g を仕込んだ。窒素ガスを導入しながら攪拌を行い、反応中に生成する水および未反応モノマーを除去しながら、1 8 0 °C で 6 時間反応させた。その後、系の圧力を少しずつ減じ、1 . 5 時間後に 1 mm H g 以下にして、さらに 3 時間、脱水を行いながら、反応を続け、ポリエステル T を得た。ポリエステル T の特性の評価結果を表 3 に示す。

実施例 2 0 ~ 2 2 および比較例 8、9 (ポリエステル U ~ W および h、i の合成)

表 3 に示す各モノマーおよび触媒量を使用して、実施例 1 9 と同様の方法でポリエステル U ~ W および h、i を合成した。各ポリエステルの特性の評価結果を表 3 に示す。

表 3

	実 施 例				比 較 例	
	19	20	21	22	8	9
ポリエステル	T	U	V	W	h	i
単量体成分、使用量(g)						
ジカルボン酸						
4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物	150	150	-	150	-	-
ヘキサヒドロフタル酸無水物	-	-	150	-	-	-
フタル酸無水物	-	-	-	-	150	-
テレフタル酸	-	-	-	-	-	1,200
2価アルコール						
2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール	147	139.6	162	119.1	171.6	1,102.2
その他のアルコール						
ペンタエリスリトール	-	6.28	-	-	-	104.1
トリメチロールプロパン	-	-	-	6.19	-	-
触媒、使用量(g)						
12タンゲスト(VI)リン酸n水和物	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	-
アルキレンスズオキサイド	-	-	-	-	-	1.20
ポリエステル特性						
重量平均分子量(Mw)	11,540	10,940	11,800	19,150	8,570	43,130
数平均分子量(Mn)	6,830	4,220	6,860	6,140	4,995	9,915
分子量分布(Mw/Mn)	1.69	259	1.72	3.12	1.72	4.35
水酸基価(mgKOH/G)	21	63	33	53	37	50
軟化点(℃)	88	93	77	95	83	105
光透過率(%)	99	98	99	99	99	88

表1～表3に示した結果より、本発明の製造方法によって重縮合触媒としてヘテロポリ酸を用いて製造されたポリエステルの分子量は、従来から知られている重縮合触媒を用いて製造したポリエステルの分子量と比較して高分子量であることが分かる。

例えば、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物とネオペンチルグリコールとを、重縮合触媒として12タンゲスト(VI)リン酸n水和物を用いて重縮合した場合(実施例1)および12タンゲスト(VI)ケイ酸26水和物を用いて重

縮合した場合（実施例 2）のポリエステル重量平均分子量はそれぞれ 24, 150 および 23, 670、数平均分子量はそれぞれ 13, 240 および 13, 090 である。一方、重縮合触媒として、チタンテトライソプロポキシドを用いた場合（比較例 1）およびモノブチルスズオキシドを用いた場合（比較例 2）の重量平均分子量はそれぞれ 5, 720 および 2, 230、数平均分子量はそれぞれ 1, 380 および 970 に過ぎない。

同様に、4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物と 1, 4-シクロヘキサジメタノールを、重縮合触媒として 12 タングスト（V I）ケイ酸 26 水和物を用いて重縮合した場合（実施例 5）のポリエステル重量平均分子量は 11, 000、数平均分子量は 6, 290 である。これに対して、重縮合触媒として、モノブチルスズオキシドを用いた場合（比較例 3）の重量平均分子量は 3, 530、数平均分子量は 1, 280 に過ぎない。

また、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物とネオペンチルグリコールとを、重縮合触媒として 12 タングスト（V I）リン酸 n 水和物を用いて重縮合した場合（実施例 8）のポリエステル重量平均分子量は 22, 050、数平均分子量は 11, 610 である。一方、重縮合触媒として、パラトルエンスルホン酸を用いた場合（比較例 4）の重量平均分子量は 3, 030、数平均分子量は 1, 030 に過ぎない。

4-メチルヘキサヒドロフタル酸無水物と 2-エチルー 2-ブチルー 1, 3-プロパンジオールとを、重縮合触媒として 12 タングスト（V I）ケイ酸 n 水和物を用いて重縮合する場合（実施例 12）、ポリエステルの重量平均分子量は 11, 940 であるが、これらの単量体成分にエーテル結合含有多価アルコール（ジペンタエリスリトール）を加えて同様に重縮合すると（実施例 13、14、16～18）、ポリエステルの重量平均分子量は 20, 230～22, 120 に増大する。

実施例 23、24 および 比較例 10～12

ポリエステル改質剤を配合したポリマー組成物の評価（1）

上記ポリエステル U および W を用いて、表 4 に示す配合処方に従いエチレン-プロピレン系共重合体ゴム組成物（実施例 23、24）を調製した。また、比較

のために、ポリエステルを配合しないゴム組成物（比較例 10）および上記ポリエステル h および i をそれぞれ配合したゴム組成物（比較例 11、12）も調製した。これらのゴム組成物を 160℃で 15 分間加硫して得た加硫ゴムシートの表面に、エポキシ系接着剤を、厚みが 300 μm（乾燥膜厚）になるように塗布したものをを用いて剥離強度を測定した。結果は表 4 に示す。

表 4

	実 施 例		比 較 例		
	23	24	10	11	12
配合（重量部）					
EPDM 1060 *1	100	100	100	100	100
カーボンブラック（シースト 116）*2	50	50	50	50	50
オイル（ダイミックプロセス PW 380） *3	60	60	70	60	60
亜鉛華	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
重質炭酸カルシウム	60	60	60	60	60
加硫系（重量部）					
硫黄（325）	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加硫促進剤					
MTB *4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MTBS *5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TMTD *6	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DPTT *7	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ポリエステル	U	W	-	h	i
添加量（重量部）	10	10	-	10	10
ポリマー成形体特性					
剥離強度（kgf/cm）	1.5	1.7	0.1	1.0	1.0

なお、表 4 中の配合成分は以下のとおりである。

- * 1 三井石油化学社製：エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム
- * 2 東海カーボン社製：カーボンブラック
- * 3 出光興産社製：プロセス油
- * 4 2-メルカプトベンゾチアゾール
- * 5 ジベンゾチアジル・ジスルフィド
- * 6 テトラメチルチウラム・ジスルフィド
- * 7 ジペンタメチレンチウラム・テトラスルフィド

表 4 に示した結果から、本発明のポリエステルを改質剤として含むポリマーの

成形体は、ポリエステル改質剤を含有しないポリマーの成形体および従来のポリエステルを含むポリマーの成形体に比べて、ポリマー成形体表面と接着剤との密着強度が高いことが分かる。

実施例 25、26 および比較例 13

ポリエステル改質剤を配合したポリマー組成物の評価 (2)

上記ポリエステル T および V を用いて表 5 に示した配合処方に従い、エチレン-プロピレン系共重合体ゴムとポリプロピレン樹脂とのポリマー組成物 (実施例 25、26) を調製した。比較のためにポリエステルの配合しないポリマー組成物 (比較例 13) も調製した。各ポリマー組成物を射出成形により成形し、その表面に、プライマーを塗布した後、ポリウレタン系塗料を 45 μ m 厚 (乾燥膜厚) となるように塗布して試験片を作成し、碁盤目試験および耐溶剤性試験をおこなった。結果は表 5 に示す。

表 5

	実 施 例		比較例
	25	26	13
配合 (重量部)			
樹脂 PP *8	75	75	75
ゴム EPR *9	12	12	15
無機充填剤 *10	10	10	10
ポリエステル	T	V	-
配合量 (重量部)	3	3	-
ポリマー成形体特性			
耐溶剤性 (分)	60<	60<	5
碁盤目試験	100/100	100/100	30/100

なお、表 5 中の配合成分は以下のとおりである。

* 8 J-3050HP：出光石油化学社製ポリプロピレン樹脂、MFR = 42

* 9 EPO2：日本合成ゴム社製エチレン-プロピレン系共重合体ゴム、
MFR = 3.2

* 10 ミクロエース P4：日本タルク社製タルク、平均粒径 1.5 μ m

表 5 に示した結果から、本発明のポリエステル改質剤を配合したポリマー組成物の成形体は、ポリエステル改質剤を含有しないポリマー組成物の成形体に比べ

て、ポリマー成形体表面と塗膜との密着強度が高いことが分かる。また、後記表7の比較例17に示されるように、従来のポリエステルを含有せしめたポリマー組成物の成形体と比べてみても、ポリマー成形体表面と塗膜との密着強度が高いことが分かる。

実施例27～29および比較例14、15

ポリエステル改質剤を配合したポリマー組成物の評価(3)

上記ポリエステルU、N、Rを用い、ゴム組成物(実施例27～29)を表6に示す配合処方に従い調製した。比較のために、ポリエステルを添加しないゴム組成物(比較例14)と、上記ポリエステルiを配合したゴム組成物(比較例15)を調製した。これらのゴム組成物を160℃×15分、プレス圧100kg/cm²で加硫を行い、150×80×2mmの加硫ゴムシートを得た。

加硫ゴムシートを75×80×2mmに切り、その表面にエポキシ接着剤(コニシ(株)社製、ポンドMOS1010)を厚みが300μmになるように塗布し、60℃で2時間乾燥し、その後96時間放置して試験片を作成した。試験片の剥離強度試験を実施した。結果は表6に示す。

表 6

	実 施 例			比 較 例	
	27	28	29	14	15
配合剤成分 (重量部)					
ゴム EPDM 1060 *1	100	100	100	100	100
カーボンブラック(シースト 116)*2	50	50	50	50	50
オイル(ダイナミックプロセス PW 380) *3	60	60	60	70	60
亜鉛華	5	5	5	5	5
ステアリン酸	1	1	1	1	1
重質炭酸カルシウム	60	60	60	60	60
加硫系 (重量部)					
硫黄 (325)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
加硫促進剤					
MTB *4	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
MTBS *5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
TMTD *6	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
DPTT *7	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
ポリエステル.	U	N	R	-	i
添加量 (重量部)	5	5	5	-	5
ポリマー成形体特性.					
剥離強度 (kgf/cm)	0.7	1.0	1.1	0.1	0.5

* 1 三井石油化学社製：エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム

* 2 東海カーボン社製：カーボンブラック

* 3 出光興産社製：プロセス油

* 4 2-メルカプトベンゾチアゾール

* 5 ジベンゾチアジル・ジスルフィド

* 6 テトラメチルチウラム・ジスルフィド

* 7 ジペンタメチレンチウラム・テトラスルフィド

表6に示した結果から、本発明のポリエステル改質剤を含有するポリマーの成形体は、従来のポリエステルを含有するポリマー成形体に比べて、ポリマー成形体表面と接着剤層との密着強度が高いことが分かる。また、実施例27～29では、ポリエステル改質剤の配合量が前記実施例23、24と比較して少ないにもかかわらず、十分な密着強度が得られることが分かる。

実施例30～34および比較例16、17

ポリエステル改質剤を配合したポリマー組成物の評価(4)

上記ポリエステル T、M、P、R、S を用い、表 7 に示す配合で、各原料をヘンシェルミキサーで混合後、220℃に設定された 2 軸押出機によって熔融混練し、ペレット化してポリマー組成物（実施例 30～34）を作成した。比較のために、ポリエステルを配合しないポリマー組成物（比較例 16）およびポリエステル i を配合したポリマー組成物（比較例 17）を調製した。

また、塗膜剥離強度試験に使用する試験片は次のとおりして作成した。射出成形による試験片（50×80mm、厚さ 3.1mm）にプライマー（日本ビーケミカル社製、商品名：RB-197）を膜厚 10μm となるように塗布し、80℃で 10 分間乾燥した後、そのプライマー面にウレタン系メタリック塗料（日本ビーケミカル社製、商品名：RB-212）およびウレタン系クリヤー塗料（日本ビーケミカル社製、商品名：RB-288）を日本ビーケミカル社の指定仕様に基づいて調製し、膜厚がそれぞれ 20μm、25μm となるように塗布し、80℃で 45 分乾燥し、その後 24 時間放置して試験片を得た。試験片の剥離強度を測定した。結果は表 7 に示す。

表 7

	実 施 例					比 較 例	
	30	31	32	33	34	16	17
配合（重量部）							
樹脂 PP *8	70	70	70	70	70	73	70
ゴム EPR *9	20	20	20	20	20	20	20
無機充填剤 *10	7	7	7	7	7	7	7
ポリエステル	T	M	P	R	S	-	i
配合量（重量部）	3	3	3	3	3	-	3
ポリマー成形体特性							
MI	28	27	27	27	26	22	23
曲げ弾性率 (Mpa)	1,090	1,130	1,150	1,100	1,120	1,170	1,160
曲げ弾性率、指数*11	93.2	96.6	98.3	94.0	95.7	100	99.1
IZOD衝撃強度 (KJ/m ²)	6.0	6.5	6.5	6.2	6.4	6.7	3.5
IZOD衝撃強度、指数*12	89.6	97.0	97.0	92.5	95.5	100	52.2
耐溶剤性 (分)	60<	60<	60<	60<	60<	5	20
蒼盤目試験	100/100	100/100	100/100	100/100	90/100	30/100	70/100

* 8 J-3050HP：出光石油化学社製ポリプロピレン樹脂、MFR = 42

* 9 EPO2：日本合成ゴム社製エチレン-プロピレン系共重合体ゴム、

$$MFR = 3.2$$

*10 ミクロエースP4：日本タルク社製タルク、平均粒径 $1.5\mu m$

*11 比較例16（ポリエステル無添加）のポリマー成形体の曲げ弾性率を100としたときの指数

*12 比較例16（ポリエステル無添加）のポリマー成形体のIZOD衝撃強度を100としたときの指数

表7に示した結果から、本発明のポリエステル改質剤を含有するポリマー成形体は、従来のポリエステルを含むポリマー成形体に比べて、ポリマー成形体表面と塗膜との密着強度が高いことが分かる。また、本発明のポリマー成形体は、曲げ弾性率およびIZOD衝撃強度を高い数値でバランスよく兼ね備えているものである。従来の樹脂用改質剤は、樹脂に添加すると、上記の2つの物性が悪くなってしまう。例えば、比較例17においては、曲げ弾性率は、ほぼ維持できるが、IZOD衝撃強度の指数は52.2と低下してしまう。しかし、本発明において、実施例32では、ポリマー成形体の曲げ弾性率およびIZOD衝撃強度は、ポリエステルを加えていないポリマー成形体とほぼ同等の値を示している。

産業上の利用可能性

本発明のポリエステルはポリマー用改質剤としてポリオレフィンなどのポリマーに配合することにより、アクリレートまたはメタアクリレート、ウレタン、アクリル／ウレタン、ポリエステル、エポキシなどの塗料や接着剤の塗膜の密着性を大幅に改良できる。さらに、このポリマー用改質剤は、エマルジョン系接着剤の接着性や水性インキの印刷性などの改質効果もあり、広く樹脂状またはゴム状ポリマーの表面特性を改良することができる。さらに、異種分子間の相溶化剤としても好適である。

本発明のポリエステルを改質剤として配合したポリマー組成物は、上記の特性を活かして、電気、電子、自動車などの部品、包装用材料および飲料用、化粧用などの容器として有用であり、特に、バンパー、マッドガード、ウエザーストリップ、ガラスランチャネルなどの外装材、インストルメントパネル、グロメット、エアバッグなどの内装材などの自動車材料、スポーツシューズ、ゴルフボールなどのスポーツ用品材料、シート防水材料、ガasket、シーリング材料など

の表面改質用途に適している。

【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/01695
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C08G63/199 C08L67/02 C08L23/00 C08J7/04		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁸ C08G63/199 C08L67/02 C08L23/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1999年 日本国実用新案掲載公報 1996-1999年 日本国登録実用新案公報 1994-1999年		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-277520, A (チッソ株式会社) 2. 10月. 1992 (02. 10. 92) 特許請求の範囲, 第2頁, 右欄, 段落番号「0007」 (ファミリーなし)	1-31
A	JP, 6-199998, A (チッソ株式会社) 19. 7月. 1994 (19. 07. 94) 特許請求の範囲, 第2頁, 右欄, 段落番号「0009」 (ファミリーなし)	1-31
A	JP, 8-301995, A (チッソ株式会社) 19. 11月. 1996 (19. 11. 96) 特許請求の範囲, 第4頁, 左-右欄, 段落番号「0014」 (ファミリーなし)	1-31
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	20. 05. 99	国際調査報告の発送日
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番9号		特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 4 J 9272 電話番号 03-3581-1101 内線 3458

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP99/01695
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 46-14750, B1 (東洋紡績株式会社) 20. 4月. 1971 (20. 04. 71) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10-23
A	J P, 61-200120, A (日本触媒化学株式会社) 4. 9 月. 1986 (04. 09. 86) 特許請求の範囲, 第3頁, 右上 欄, 第13行-第3頁, 右下欄, 第14行 (ファミリーなし)	10-23
A	J P, 3-121172, A (荒川化学工業株式会社) 23. 5 月. 1991 (23. 05. 91) 特許請求の範囲, 第3頁, 右上 欄, 第1-7行, 第3頁, 左下欄, 第10-17行 (ファミリーなし)	1-31
A	J P, 9-286968, A (東洋紡績株式会社) 4. 11月. 1 997 (04. 11. 97) 特許請求の範囲, 第3頁, 左欄, 第1 2-16行, 第3頁, 左欄, 第31-35行 (ファミリーなし)	1-31

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.